

## COATING COMPOSITION

Title:  
Patent Number: JP56161475  
Publication date: 81-12-11  
Inventor(s): TAKAMIZAWA MINORU; others. 03  
Applicant(s): SHIN ETSU CHEM CO LTD  
Application Number: JP800066133 800519  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09D3/82, C08L83/04  
Requested Patent: JP56161475  
Equivalents:

## Abstract

PURPOSE: To provide the titled compsn. which exhibits good adhesive properties to various substrates and produces a coating film having excellent wear resistance and weather resistance, consisting of an organotrialkoxysilane, a specified organosilicon compd. and colloidal silica.  
CONSTITUTION: 100pts.wt. Organotrialkoxysilane (A) of formula I [wherein R<1> is (un)substituted monovalent hydrocarbon group; R<2> is alkyl] is mixed with 1-30pts.wt. organosilicon compd. (B) of formula II [wherein R<3>, R<4> are each alkyl; R<5>, R<6> are each (un)substituted monovalent hydrocarbon group; A is bivalent hydrocarbon group or bivalent org. group. contg O or S; a, b are each 2-3] in the presence of a suitable org. acid. Then 50-200pts. colloidal silica (C) having a particle diameter of 7-50 $\mu$  is added to the above mixt. The pH of the resulting mixt. is adjusted to 3.0-6.0. Then the mixt. is aged at ordinary temp. -60 deg.C for 10hr-7 days. This compsn. is coated on the surface of a substrate such as a plastic molded article so as to give a coat having a thickness of 0.1-20 $\mu$ , and can be cured by heating to 60-150 deg.C.

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭56-161475

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 C 09 D 13/82  
 C 08 L 83/04

識別記号

庁内整理番号  
 7455-4J  
 7019-4J

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月11日

発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

## ⑭ コーティング組成物

⑯ 発明者 吉岡博

安中市築港791-4

⑰ 特 願 昭55-66133

⑱ 発明者 清水久司

安中市西上蔵部1610

⑲ 出 願 昭55(1980)5月19日

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6

㉑ 発明者 高見沢勉

番1号

安中市蔵部3-17-3

㉒ 代理人 弁理士 山本亮一

㉓ 発明者 井上凱夫

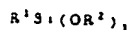
安中市蔵部3-19-1

## 1 発明の名称

コーティング組成物

## 2 特許請求の範囲

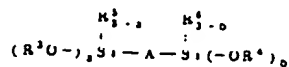
1. 一般式



(式中、 $R^1$  は置換または非置換の一価炭化水素基、 $R^2$  はアルキル基である)で示されるオルガノトリアルコキシラン

100重量部、

2. 一般式



(式中、 $R^3$  及び  $R^4$  は同種もしくは異種のアルキル基、 $R^3$  及び  $R^4$  は同種もしくは異種の置換または非置換の一価炭化水素基、 $A$  は二価炭化水素基または置換炭素または酸素原子を含む二価の有機基で

ある。 $R^3$  及び  $R^4$  は2または3である)で示される有機けい素化合物

1~30重量部、

を混合し

バ コロイダルシリカ 50~200重量部

からなるコーティング組成物

## 3 発明の詳細な説明

本発明は耐水性、耐熱性を付与した被覆を与えることができるコーティング組成物に関するものである。

一般式ポリメチルシロキサン樹脂、ポリロキエート樹脂などからなるプラスティック樹脂は、強度が高く耐水性が小さいのが特徴で、また耐熱性にも劣り、さらにはアルミニウム、鉄などからなる金属製品は腐食しやすいのとその用途が制限されている。

これらの問題を改良する目的で種々のコーティング組成物が提案され、これには例えばオルガノ

トリシラノール部分重合物の低級脂肪酸アルコールとコロイド状シリカからなる系において、該系に水を添加することにより pH を 3.0 ~ 6.0 範囲に保持してなる組成物（特開昭 51-2736 号公報参照）が知られているが、この組成物から得られる被覆は温水に使用するとひび割れが生じ、またヒートショックに長く長時間の加熱後においてもひび割れを生ずるという不利を有する。

そこでこのような不利を除去する目的で、上記した組成物に、さらけトリアルコキシアセニルシランを添加する試みもなされているが（特開昭 54-87736 号公報参照）、これによってもひび割れ防止に対する顕著な効果は得られていない。

他方、ひび割れの発生を防止する組成物として、コロイド状シリカとヒドロキシアルコキシシランとアルキルトリアルコキシシランとの混合物からなる組成物（特開昭 53-130732 号公

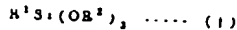
報参照）あるいは二種の異なるアルコキシシランとエポキシ化合物、ポリアルケレングリコール、脂肪族、シカルボン酸エステルおよびりん酸エステルから選択される少なくとも一種からなる組成物（特開昭 53-92844 号公報参照）などが公知とされている。

しかしながら、このような組成物においては、ジアルコキシシランの使用割合が多くなるにしたがつてひび割れ防止効果は得られるが、反面高材の密着性が悪くなるとともに硬度がはくさるという欠点が生ずるようになる。

本発明者らは、上記したような従来の欠点を見極める目的で鋭意研究を重ねた結果本発明を発見したものである。

すなわち、本発明は

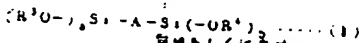
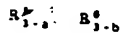
HI 一般式



（式中、 $R^1$  は置換または非置換の一元炭化水

素基、 $R^2$  はアルキル基である。）で示されるオルガノトリアルコキシシラン 100 重量部、

II 一般式



（式中、 $R^3$  はヒドロキシアルキル基、 $R^4$  は置換または非置換の一元炭化水素基、 $A$  は二官能基または置換基またはハロゲン原子を含有する二官能基であり、 $b$  は 2 または 3 である。）で示される有機化合物 1 ~ 30 重量部

III コロイドシリカ 50 ~ 200 重量部からなるものである。

上記した III 成分からなる組成物は種々の高材に対して良好な密着性を示し、またこれらから得られる被覆はひび割れが生ずらず、耐熱性を示す。また高い硬度を有し、さらけ上記組成物を調

成する四成分中の A で示される基が置換基またはハロゲン原子を含有する有機基である場合に限り、すくなくとも密着性が得られ、またそれがハロゲン原子を含有する有機基である場合に限り、耐熱性を有する。

以下、本発明に係るコーティング組成物について詳細に説明する。

まず、本発明において使用される HI 成分は、上記した一般式 I で示されるオルガノトリアルコキシシランであつて、式中の  $R^1$  で示される置換または非置換の一元炭化水素基としては例えばメチル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基あるいはシクロペンチル基などのシクロアルキル基、フェニル基あるいはアリル基などのアルケニル基、フェニル基あるいはベンジル基などのアリール基、アラム基、あるいはこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子、メロプト基、グランドキ基、

メチアクリロキシ基あるいはアミノ基などで置換された基をあげることが出来る。

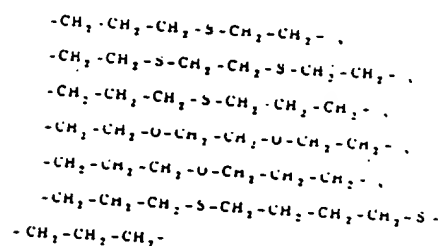
また、 $R^2$ はアルキル基（好ましくは炭素原子数1~4）を被り、これにはメチル基、エチル基、プロピル基あるいはブチル基などが内示される。

このように内示成分としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メチアクリロキシプロピルトリエトキシシランなどをあげることが出来る。

また、この内示成分はその使用に際しては2項以上の混合物を使用してもよいが、この場合では付

ニレン基などのアリール基、フェニレン基などのアルキレン基またはこれらの基の水素原子が部分別メチレン原子、アルキル基などで置換された基をあげることが出来る。

また、炭素原子またはハロゲン原子を含有する二つの有酸素としては、



などが内示される。

そして、 $R^2$ は前記のとおりである。

この内示成分である有機シリケートは、式から知られてゐる種々の方法によつて合成することができ、この合成方法としては、例えば

特開56-161475(3)

い炭素原子に結合するアルコキシ基全体の50%以上がメトキシ基であるような混合物を使用することが望ましい。

つぎに、本発明において使用される内示成分は、上記した一般式(1)で示される有機シリケート化合物であつて、式中の $R^3$ および $R^4$ は同じもしくは異なるアルキル基（好ましくは炭素原子数1~4のアルキル基）を被り、これにはメチル基、エチル基、プロピル基などが内示され、また $R^3$ および $R^4$ は同じもしくは異なる炭素または酸素原子を含有する二つの有酸素（好ましくは炭素原子数3~10）であつて、この二つの有酸素としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基、フェ

III 式  $R^3_{3-n}Si-R^4_n$   
( $R^3O$ )<sub>3-n</sub>Si-Y で示されるジ-またはトリアルコキシシランと式  $R^3-Me-A-Me-R^4$  で示されるシラン化合物とを反応させる方法、

IV 式  $R^3_{3-n}Si-R^4_n$   
( $R^3O$ )<sub>3-n</sub>Si-H で示されるアルコキシノハイドロジエンシランと式  $R^4_{3-n}Si-R^3_n$  で示される炭素原子または酸素原子を含有するアルコキシシランとを白金系触媒の存在下で付加反応させる方法、

V 式  $R^3_{3-n}Si-R^4_n$   
( $R^3O$ )<sub>3-n</sub>Si-R<sup>10</sup>-SH で示されるモノアルコキシアルキル含有アルコキシシランと上記(II)で示した有機シリケート化合物とを白金系触媒の存在下で付加反応させる方法、

または有機過酸化物の存在下で付加反応させる方法、

(10) 上記(2)で示したアルコキシモノヒドロジェンシロキサンと式  $R^{11}-D-R^{12}$  で示される化合物を白金系触媒の存在下で付加反応させる方法、などをあげることができる。

ただし、上記各式中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  は置換または非置換の一価炭化水素、 $R^8$  はアルケル基、 $R^9$ 、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は脂肪族不飽和結合を含有する一価炭化水素、 $R^{10}$  は二価炭化水素、 $Y$  はハロゲン原子またはアルコキシ基、 $D$  は二価炭化水素または置換原子を含有する一価の有機基である。

この同成分の有機けい素化合物は上記(1)成分100重量部に対して1~30重量部の範囲とすることが必要とされる。

つぎに本発明において使用される(1)成分として

用される例えば酢酸と反応し酢酸ナトリウムを生成し、これが酸化用触媒として作用するのでよく、酸化用触媒の使用は必要ないが、コロイダルシリカとして  $Na_2U$  を含有しないものを使用する場合などにおいては一般にシリコーン樹脂を酸化させるために用いられている過酸触媒を使用してもよい。なお、この過酸触媒については腐蝕性、可燃性などの観点から腐蝕性のアルカリ金属塩、高活性アモニウム塩、高活性アモニウムハイドロキサイドなどが好ましく、これらの内でも酢酸ナトリウムは特に好適とされる。

この過酸触媒は本発明の組成物を酸化させるのに必要な量、具体的には(1)及び(4)成分の合計量に対して0.05~2重量部の範囲とすれば充分である。

本発明に係る組成物は、例えば(1)成分と(4)成分とを適当な有機物の存在下であらかじめ混合したのち、これに(1)成分を添加することにより調製さ

HEM56-161475(4)

るコロイダルシリカは、シリカのコロイド懸液を安定化して利用しやすいものであるため、このものは従来公知の各種の方法によつて製造することができ、このコロイダルシリカとしては Ludox (デュポン社製)、Sylor (モンサント社製)、Nalcoag (ナルコ社製)あるいはスノーテックス (日電化学(株)製)などの商品名で知られているものをあげることができる。

なお、本発明においては、安定性にするため分散媒体を得るとともに得られる皮膚の特性を向上する目的から、このコロイダルシリカとして粒子径が7~50  $\mu$ mの範囲にあるものを使用することが望ましい。

この(1)成分は上記(1)成分100重量部に対して50~200重量部の範囲で使用することが必要である。

一般にコロイダルシリカは安定剤として  $Na_2U$  を含有し、これが(1)成分と同成分との混合時に使

れるが、この調製時には(1)成分と同成分との部分縮合反応を促進を行うために該混合物を調整(熟成)することが好ましい。上記(1)成分の反応性はコロイダルシリカの粒径によつて若干異なるが一般には有価で3日間~1週間、40~60℃で10~15時間程度とされる。

なお、本発明の組成物は、ゲル化防止および耐水性にするため皮膚を得る目的からこの組成物のpHを3.0~6.0(好ましくは4.0~5.0)の範囲に調整することが好ましく、このpH調整に使用される酸類としては酢酸、乳酸、プロピオン酸あるいはマレイン酸などをあげることができる。

本発明の組成物は(1)成分と同成分との反応により生成するアルコールが含まれるが、さらに必要に応じて任意の有機溶剤、水あるいはこれらの混合物に溶解ないし分散させて使用してもよく、この有機溶剤としてはメタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、1,2-ブチルアルコールなど

特開56-161473(5)

の低粘度防炭アルコール類、エタレングリコール、  
メタノール、エタノールなどの多価  
アルコールとそのエーテル、エステル類、アセト  
ン、メタエーテル、アトラヒドロフラン、  
ジオキサンなどの水溶性溶剤などが例示されるが、  
本発明においてはこれらの内でも低粘度防炭アル  
コール類、グリコールモノエステル類またはこれ  
らの混合物を使用することがよい。また、上記し  
た溶剤の2倍以上を組み合わせて使用する場合に  
はシロキサンを添加して溶解する目的からCの混  
合溶剤中の20〜75重量%は低粘度防炭アル  
コール類とすることが望ましい。

なお、本発明の組成物は十分な粘度を有する  
塗膜を形成する目的で種々の界面活性剤、例えばポリ  
オキシエタレングリコール-ジメチルシロキサン  
共重合体(商品名 KP-341、信越化学社製)、  
エチルアルコール系界面活性剤(商品名 フロー  
ドール-430、東江化学社製)などを組成物

Kに対して0.02〜0.1重量%の範囲で添加配合し  
てもよい。

本発明の組成物は、これを種々の基板上に任意  
の方法(はけ塗り、浸漬塗布、回転塗布、スプレ  
ー塗布、吹き塗りあるいはローウ塗りなど)で塗  
布したのち、60〜150℃の温度で加熱すること  
とによりすみやかに硬化してとくに耐熱性、耐摩  
耗性にすぐれた塗膜を与えるが、硬化速度は乾燥  
法の温度が0.1mm〜2.0mmとすれば充分である。

本発明に係るコーティング組成物は、ポリメ  
タクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、  
ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン樹脂などから  
なる透明プラスチック板、プラスチックレンズあ  
るいはプラスチックフィルムに有用であり、また  
配合組成、用途条件あるいは基材への密着性条件  
(プライマーの使用)を適宜選択することにより  
アルミニウム、鉄、銅などの金属に対しても腐蝕  
を効果を具備する。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中の部は  
すべて重量部を示す。

#### 例 1

下記の表1に示すような量のメタトリメト  
キシラン、ジメチルシロキサン、3-メ  
チロブプロピルトリメトキシラン、フェニル  
トリメトキシラン、下記の表1に示すような  
増量剤および量の有機ケイ素化合物および0.6  
部からなる混合物を水浴で溶解したのち、かく  
拌を行いながら温度を0〜10℃で保持しコロイ  
ダルシリカ(30%分散、商品名 エノケックス、  
日産化学社製、平均粒径5〜10μm)を添加  
し、温度を下げて粘度を10℃で保持し4時  
間30分かき拌を行い、ついで1、プロピノール  
100部、即成23部およびポリオキシエタレン  
-ジメチルシロキサン共重合体(商品名 KP-  
341、信越化学社製)0.08部を添加配合した。  
Cの混合物を室温下で7日間放置して硬化を行

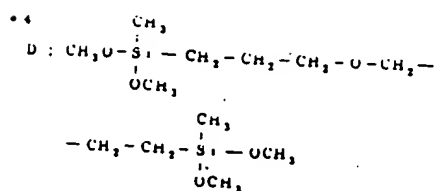
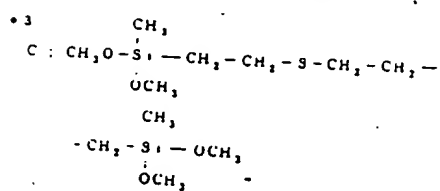
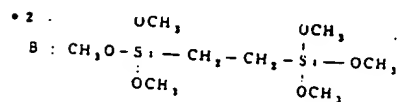
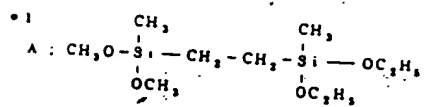
コーティング剤を得た。

つぎに上記で得たコーティング剤をポリメ  
タクリレート板(信越化学社製、商品  
名 デラグラスA)、アルミニウム板または鉄  
板の表面に浸漬法により塗布したのち温度80℃  
で30分間加熱を行つた。この硬化反応が得られ  
た。

Cの硬化反応について種々の特性を調べその結  
果を下記の表2〜表4に示した。

表 1 表

		コーティング剤を構成する主要成分の組成								
		メタルシリ トキシラン (部)	有機珪素化合物 (部)				コロイダル シリカ (部)	リメタルシリ トキシラン (部)	3-メチルプロ ピルトリメ トキシラン (部)	フェニルトリ メトキシシ ラン(部)
			A <sup>1)</sup>	B <sup>2)</sup>	C <sup>3)</sup>	D <sup>4)</sup>				
本 発 明	コーティング剤 1	57	3.0	—	—	—	77	—	—	—
	2	52	3.0	—	—	—	—	—	—	—
	3	42	1.0	—	—	—	—	—	—	—
	4	58	—	5.0	—	—	—	—	—	—
	5	42	—	1.0	—	—	—	—	—	—
	6	55	—	—	5.0	—	—	—	—	—
	7	42	—	—	1.0	—	—	—	—	—
	8	57	—	—	—	3.0	—	—	—	—
	9	52	—	—	—	3.0	—	—	—	—
	10	50	5.0	—	—	—	—	—	5.0	—
	11	50	5.0	—	—	—	—	—	—	5.0
	12	45	5.0	—	—	—	—	—	5.0	5.0
比 例	13	60	—	—	—	—	—	—	—	—
	14	50	—	—	—	—	—	—	—	1.0
	15	30	—	—	—	—	—	—	3.0	—
	16	30	—	—	—	—	—	1.0	—	—
	17	38	12	—	—	—	—	—	—	—
	18	38	—	—	22	—	—	—	—	—



船政56-161475(7)

表 2 表 (ポリブタジエン系)

使用した コーティング剤	試験番号	試験条件 (試験温度、試験時間)	試験結果 (試験温度、試験時間)	水 試 験 (85℃/3Hrs. 後)		耐 空 定 性 (80℃/16Hrs. 後)	耐ヒートショック -30℃/30min ~100℃/30min 6 サイクル 後	試験結果
				外 観	試験結果 (試験温度、試験時間)			
A	1	A	100/100	良好	80/100	良好	良好	6H
	2	B	100/100	良好	100/100	良好	良好	5H
	3	A	100/100	良好	100/100	良好	良好	6H
	4	B	100/100	良好	100/100	良好	良好	5H
	5	A	100/100	良好	100/100	良好	良好	6H
	6	B	100/100	良好	100/100	良好	良好	5H
	7	A	100/100	良好	100/100	良好	良好	6H
	8	B	100/100	良好	100/100	良好	良好	5H
	9	A	100/100	良好	100/100	良好	良好	6H
	10	B	100/100	良好	100/100	良好	良好	5H
	11	A	100/100	良好	100/100	良好	良好	6H
	12	B	100/100	良好	100/100	良好	良好	5H
B	13	A	100/100	良好	80/100	クラック発生	クラック発生	6H
	14	B	100/100	良好	100/100	クラック発生	クラック発生	5H
	15	C	100/100	良好	100/100	クラック発生	クラック発生	5H
	16	A	70/100	良好	0/100	良好	良好	2H
	17	C	100/100	良好	80/100	良好	良好	5H
	18	B	100/100	良好	100/100	良好	良好	3H

表 3 表 (ポリブタジエン系)

使用した コーティング剤	試験番号	試験条件 (試験温度、試験時間)	試験結果 (試験温度、試験時間)	試験結果 (試験温度、試験時間)	試験結果 (試験温度、試験時間)
A	1	A	100/100	良好	6H
	2	B	100/100	良好	5H
	3	A	100/100	良好	6H
	4	B	100/100	良好	5H
	5	A	100/100	良好	6H
	6	B	100/100	良好	5H
	7	A	100/100	良好	6H
	8	B	100/100	良好	5H
	9	A	100/100	良好	6H
	10	B	100/100	良好	5H
	11	A	100/100	良好	6H
	12	B	100/100	良好	5H

表 4 表 (ポリブタジエン系)

使用した コーティング剤	試験番号	試験条件 (試験温度、試験時間)	試験結果 (試験温度、試験時間)	試験結果 (試験温度、試験時間)	試験結果 (試験温度、試験時間)
A	1	A	100/100	良好	6H
	2	B	100/100	良好	5H
	3	A	100/100	良好	6H
	4	B	100/100	良好	5H
	5	A	100/100	良好	6H
	6	B	100/100	良好	5H
	7	A	100/100	良好	6H
	8	B	100/100	良好	5H
	9	A	100/100	良好	6H
	10	B	100/100	良好	5H
	11	A	100/100	良好	6H
	12	B	100/100	良好	5H



特許第56-161475(B)

# 手続補正書

昭和33年5月10日

ただし、各物性は下記のようにして測定したものである。

## (1) 針刺強度（ステールワールテスト）：

コーティング形成面をステールワールで強く擦り、傷の発生状態を調べた。

- A. 強く擦つても傷がつかない
- B. 強く擦ると若干すり傷がつく
- C. 著しく塗布面が損傷する

## (2) 耐衝撃（ごん目テスト）：

塗布面に1mm間隔で縦横11点ずつの点を入れ、1辺が1mmの正方形を100個作り、この上に粘着テープ（ニチバン社製、商品名「セロテープ」）を貼着し、これを引きちがして剥離し、塗布面の損傷を調べた。

特許庁長官 川原 健 雄 殿

## 1. 事件の表示

昭和33年5月19日提出の特許願(1)

## 2. 発明の名称

コーティング組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (204) 信越化学工業株式会社

## 4. 代理人

山本 亮

## 5. 補正の対象

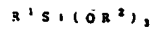
明細書の「特許請求の範囲」の項

## 6. 補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙のとりに補正する。

## 特許請求の範囲

### (M) 一般式



式中、 $R^1$ は置換または非置換の有機基である。 $R^2$ はアラルキル基である）で示されるオルガノシリコン化合物

100重量部、

### (N) 一般式



式中、 $R^3$ および $R^4$ は同種もしくは異種のアラルキル基、 $R^3$ および $R^4$ は同種もしくは異種の置換または非置換の有機基である。Aは二価有機基または酸素原子を含む二価の有機基である。 $n$ および $m$ は2または3である）で示される有機シリコン化合物

1~50重量部、

および

ハ コロイダルシリカ SC-200 重量部

からなるコーティング組成物

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**